⑩特 許 公 報

15

20

函公告 昭和 45年(1970)12月26 日

発明の数 1

(全8頁)

1

図トリアジン誘導体の製造方法

②特 願 昭42-79006

❷出 願 昭42·(1967) 12月11日

四発 明 者 松井和夫

東京都北多摩郡狛江町猪方922

同 若林攻

川崎市生田6270の5

同 角田勝

東京都北多摩郡狛江町猪方 1050

同 津田正孝

日野市落川173の48

同 鈴木寮

鎌倉市長谷230

同 中沢誠

東京都品川区南大井1の10の16

⑪出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2の4

代 表 者 篠島秀雄

代 理 人 弁理士 田村武敏

発明の詳細な説明

本発明はトリアジン誘導体の新規な製造方法に 関するものであり、更には2-アルキル-4、6 -ビス-(アルキルアミノ)-S-トリアジン類 25 の新規な製造方法に関する。

従来、殺草活性の高い、或いは殺菌剤として発表されているS-トリアジン化合物のうち、2-アルキル-4、6-ピス-(アルキルアミノ)-S-トリアジン類については極めてすぐれた作用 30 効能を有するにもかかわらず、その合成方法が難かしくコスト的にも工業的実施が不利であり実用されるに至つていない。即ち、アドバンス・インペスト コントロール リサーチ第3巻、第289頁~358頁(Advances in pest Uon 35 trol Reserch Vol.III.289~358)に記載のシアヌルクロライドより簡単に誘導されるシマジン、シメトン、シメトリン、プロバジン、

プロメトン、プロメトリン、アトラジン、アトラトン、アトラトリン等に比べると、前記トリアジン 誘導体は製造コストが高くこれら一連のトリアジン類とは異なつた独特の作用を有するにもかかわ 5 らずとりあげられていない。

2

又、殺草剤としては2-アルキル-4、6-ビス(アルキルアミノ)-S-トリアジン中アルキルとして、U1~ U8のアルキル基を有するものが好ましいと上記文献中に述べられており、特に10次の式で示される如きメチルシマジンやエチルシマジンが興味ある殺草効果を有する物質とされている。 UH3

メチルショジン

メチルシマジン U₂H₅

U2H5NH

H NH.U₂H₅ エチルシマシン

従来、2-アルキル-4、6-ビス-(アルキルアミノ)-S-トリアシン類を合成する方法として知られている方法は次の(1)~(3)の3種がある。

3

$$\begin{array}{c} R \\ \hline \\ R_3 \\ \hline \\ R_3 \\ \end{array}$$

さて、第1法について述べるとこれはUSP ~4(1957)に記載されており、この反応で は、 ZnU12を触媒として用い、フェノールを溶 媒として行われ、反応温度は180~190℃で、 数時間反応にかけられる。実施例としては 2-メ ルアミン塩酸塩の反応が知られるのみである。収率 は悪いと考えられる。つまり、未反応物あるいは、 モノ憧換体あるいはヤニ状物質が多量に生ずるた め、純品を取り出すのに、抽出、脱色等の数工程 が必要となるためである。

次に第 2法であるが、Angew chem., 42 P.381 (1929), J.A.U.S. 79P. 941~4(1957) にて紹介されているもの で、これによると本法は何ら製造を目的とした実 例ではなく、出発原料の反応性を検討した定性実 35 (33.7%収率)の如く、中には予想外に反応 験に過ぎない。実例としても、この2-メチル-4, 6-ビス(メチルアミソ)-8-トリアジン のみである。しかしながらUGOverberger et al による追試では、この反応は、再現さ れなかつたとされている。

以上のように、上記の二方法については、コス ト的な面をさしおいて見ても製造方法として工業 的に採用することは不可能であると云わざるを得

第3の方法は、R.HirtのHelv chim.

acta. 33, P. 1365 (1950) Advances in pest control Research vol. M. P. 299~300. H. Gysin 等のUhemistry and Herbicidal Pr-5 operties of Triazin derivs等化 記載のグリニヤール反応を用い、J.A.U.S.79 P.941~4(1957) 並びにスイス特許第 3 3 7 0 1 9号 (1 9 5 9) に記載のアミノ化反 応を適用ずるのであるが、原料的にはシマジン等 10 と同様にシアヌルクロライドである。先ず、シア ヌルクロライドをグリニヤール反応にかけてアル キル化する。このグリニヤール反応は、R.Hirt の報告にもある通り、実験室内では

2-メチル-4, 6-ジクロル-s-トリアジン 6 7% 収密 15 2-エチル- 4, 6-ジクロル-s-トリアジン 7 1 % # 2-iso-プロピル-4, 6-ジクロル-s-トリアジン *

62% 収率

収率的にはかなり良いが、これを工業規模で考え る場合には、問題がある。すたわち、シアヌルク 2 3 8 5 7 6 6並びにJ.A.U.S. 79.P. 941 20 ロライドと当量のMg及びアルキルブロマイドを必 要とし. 完全無水の反応系が要求されるからであ

一方、スイス特許第337019号で、シャジン。 シメトリン、プロメトリン等と共に、使用の特許 チルー 4, 6 - ジアミノ - S - トリアジンとメチ 25 が発表され、しかも文献(Advances in pest Control Reserch vol M.P. 289 ~358)等でその特異的な作用を認めながら、 実用化されなかつた理由は、このグリニャール反 応工程に原因があるようである。次のアミノ化工 30 程では、シマジン等の製法と同様であり、工業的 にも行うことが出来るであろう。但し、J.A. U.S. 79P.941~4 (1957) に報告 されるように、例えば2-メチル-4、6-ジク ロル・S-トリアジンとメチルアミンの反応

> 本発明者等は、2-アルキル-4.6-ビス-(アルキルアミノ) - S - トリアジン類の安価を 工業的手段について鋭意検討した。その結果、従 40 来方法とは異なり新規な方法として出発原料とし て2-アルキル-4-トリクロルメチル-6-ア ルキルアミノ・S-トリアジンを用いる事により 達成しうることを 発見し本発明を完成した。

率の悪いものもある。

本発明の要旨とするところは、一般式:

 R_2

(式中 Rはアルキル基を示し、R1、R2 は水素 又はU1~U12のアルキル基を示す。但し、R1 とR2 が同時化水素であることはない)で表わさ アルキルアミノーS-トリアジンに―般式 >NH (式中、 Ra、 R4 は水素又はU1 ~ C12のアルキル基を示す。但し、R3 とR4 が同 を触媒を弥加することなく反応せしめることを特 徴とする一般式:

5

$$\begin{array}{c|c} R \\ R_3 \\ N \\ N \\ N \\ R_4 \\ \end{array}$$

(但し、式中Rはアルキル基、R1、R2、R3、 R4、は水素又はU1~U12のアルキル基を示す。25トリアジンを得る。次に蒸留してbp170-しかし乍ら、R1 とR2、R3 とR4、R1~R4 が同時に水素であることはない。)で表わされる 2-アルキル-4, 6-ビス- (アルキルアミノ) - 8-トリアジン類の製造方法に関する。

本発明において、出発原料として用いる2-ア 30 計算値 ルキル- 4-トリクロロメチル-6-アルキルア ミノ・S・トリアジン類は、本発明者等が開発し た独自の方法によつて安価を アセトニトリルを塩 素化することにより得られるトリクロロアセトニ トリルを他のニトリル類と重合せしめることによ 35 り容易に得られる2-アルキル-4、6-ビス-(トリクロロメチル) - S-トリアジン類をアミ ン類と反応せしめて得られるものである。

従来 2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメ チル) - S - トリアジンの合成法は、例えば特公 4 昭42-11750の公報に記載の方法によつて 台成することが知られていた。しかし乍ら、 2位 のアルキル基がメチル基以外の2-アルキル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン は知られておらず、特公昭42-11750の公

報に記載の方法及びD.R.P682391の記 載等の方法によつてもトリクロルアセトニトリル とニトリルに依る共重合は起こらない。

本発明者等は、この共重合反応について鋭意研 5 究検討の結果。(メチル以外の) 2-アルキル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリア ジンを共重合反応によつて容易に高収率にて、合 成する方法を開発したものである。

具体的に 2- (iso-プロピル) - 4, 6-ビ れる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6- 10 ス- (トリクロルメチル) -8-トリアジンの合 成について示すと次のとおりである。トリクロル アセトニトリル500g (3.46モル) とiso - プチルニトリル141g (2.05モル) を-3 0 C~-5 Cに冷却、攪拌下に乾燥塩化水素ガ 時に水素であることはない)で表わされるアミン 15ス600gを2時間かけて通じた。その後-10 ~1 0°Cにおいて2時間攪拌後室温にて一夜放置。 次に 液圧下. 例えば 3 0~ 1 0 0㎜ H g で塩化水 素をアスピレートさせたがら、徐々に200°Cま で加熱し、ニトリルー塩化水素付加物(この物質 20 は水にあけると水溶性物質を生ずる。又メチルア ルコールを加えると発熱分解し、(トリアジン以 外の生成物を与える)より塩化水素を解離せしめ、 共三量化反応を完了させ、2-(iso-ブロピ ル) - 4, 6-ビス (トリクロルメチル) - S-175℃/14mmHgの留分を取る。 収量 535g(収率87%) 分析値 Us H7 Ns Ulsとして O1Н N C

59.44 26.85 1.97 11.74 60.11 実験値 26.49 1.89 11.83 以下同様な方法にて次の第1表に示す如き2-ア ルキルー4, 6-ビス(トリクロロメチル)-8 - トリアジン化合物を得た。

第1表

J		93-20						
	No.	R	物性					
	1	CH.8	mp 96-7C bp170-2°C/11 RRR					
ı	2	U ₂ H ₅	bp 165°C/11 mm					
	3	n-C3H7	bр 136-8°С∕2лл					
40	. 4	iso-U3H7	bp170-5°C/14777					
	5	n-C4H9	ь p 157−9°С∕ 300л					
	6	iso - 04 H 9	bp154-6°C/3///					
	7	sec-U-He	bр 142-бС∕3тт					
45	8	n-U5H11	bp 175-7C/5788					
	9	n-C9H19	27 d 1.4748 bp190-2 C/5/1911					

۲.

10 n-U₁₇H₃₅

bp 210-5C/4mm

第1表において、Rはアルキル基、mp は融点、bp は沸点、ndは屈折率を示し、162~1610の夫々の8-トリアシン化合物は本発明の化合物を製造するのに有利な独特の方法で製造したものである。 5

以上の方法で得られた 2 - アルキル - 4, 6 - ビス - (トリクロロメチル) - S - トリアジン化 合物に脂肪族 1 級又は 2級アミンを反応せしめれば一般式:

で示される本発明の出発原料である2-アルキル-4-トリクロロメチルー6-アルキルアミノーS-トリアジン類が得られる。この際反応せしめるアミン類の量は原料に対し2モル以下、好ましくは1~1.5モル用いるが反応温度、アミンの 20 種類により適宜条件を選択する必要がある。

本発明を実施するには、例えば上記の如き方法にて得られた上記一般式で表わされる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ

R₈ NHで表わされ R₄ NHで表わされ R₄ NHで表わされ R₄ NHで表わされ る脂肪族 1級又は 2級のアミン類を反応せしめる。 本発明において行を 5 2 - アルキル - 4 - トリクロロメチル - 6 - アルキルアミノ - S - トリアジン類とアミン類との反応の態様は大体次の 3つ 30 に分類される。

- a) 無溶媒でアミンと2-アルキル- 4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを反応させる方法。
- b) 水の存在下にアミンと2-アルキル-4-ト 35 リクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-ト リアジンを反応させる方法。
- c) 非反応性溶媒の存在下にアミンと2-アルキルー4-トリクロロメチルー6-アルキルアミノー8-トリアジンを反応させる方法。

更に、これらa)~c) に夫々示した3つの製造方法について具体的に説明する。

a) 無溶媒法

2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-ア ルキルアミノ-8-トリアシン1モルに対し、 45 R

1~ 5 倍モル好ましくは 3 倍モル前後のアミン を加えるのがよい。反応温度は、-20~150 *Cでよいが反応の行いやすい室温附近が好まし く、反応しにくいアミンにあつては50~60 *Cまで加温すると反応時間の短縮及び収量の向 上が見られることがある。反応時間はアミンを 加え、溶解又は均一になるまで振とうすればよ いが、反応完結のための室温で1~24時間攪 拌した方がよい。発熱反応を伴う場合には適宜 冷却するのが望ましい。反応生成物が固体の時 は生成したクロロホルム及び過剰のアミンを留 去して固形物をアセトン、ペンセン、エタノー ル. メタノール、酢酸エチル等の溶媒で再結晶 するが、ペンゼン、アセトン、エタノールを使 用するのが好きしい。反応生成物が液体の場合 には蒸留を行うが、未蒸留物質についてもかな りの純度のものが得られる。

b)水溶媒性

水を溶媒に使用する以外はa)の方法とはとんど同様であるが、反応温度は-20~50℃が良く、好ましくは室温ないしそれ以下で行なう。反応時間、処理方法等はa) に準ずる。

c)溶媒性

原料とする2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンと相当するアミンの反応系の均一化のために溶媒を用いる方法である。溶媒としては、非反応性のものが好ましく、メタノール、エタノール、ブロバロール、イソブロバノール等のアルコール。 インブロバノール等のアルコール 系のもの、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系のもの、クロロホルム、四塩化炭素、シクロロエダン、四塩化エタン等の塩素系のもの、この外にアセトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミト、ジメチルスルオキシト、酢酸エチルエステル、アセトニトリル、ヘキサン、石油エーテル、エーテル等が用いられる。

たとえ、反応性の溶媒を用いた場合でも、アミンと原料8-トリアシンとの反応の方が早く、目的とする生成物が得られる場合が多い。

具体的には、2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを原料とし、これ1モルに対し1~1.5モルのアミンの溶媒溶液とを反応温度-20~150 **Cの温度範囲で反応させる。この際、顕著を発熱反応がみられる場合には適宜冷却を行なう。

反応時間は瞬時にして終る様子であるが、反応 完結のためには 0.5~2 4時間室温平は加温攪 拌を行なうと収率の向上がみられる。

反応終了後溶媒及び生じたクロロホルムを留 去し、再結晶、蒸留等により精製を行ならが、 未精製の場合でもかなり高純度のものが得られる。

* 率、反応操作の簡便さ等に関しては溶媒を用 いる方法の利点は見られないが、局部的な発熱 を防止出来ることや、固形である原料トリアジ ンを溶液化させることが出来る等の利点がある。 以上のa)~c)の各方法によつて得た本発明 の化合物の具体例を示すと次の第2表のとおり

尚、本治	去は a), 1	の製造プ	法によ	とし		である。 (2 表	いずれ	の方法	も使用出来る)
R		R	8			R_1		R2	R4	物性
UH	UH ₃ UH ₈		H ₈		0	₂ H ₅		Н	H	mp 181°C
UH	8	OH			n	- C ₃ H ₇		Н	Н	mp 142-30
ОH	3	ΟE	l ₈		i	so -C ₃ -H	7	Н	Н	mp 140-5°C
UH	8	UH	3	•	n	n-C ₄ H ₉		н	Н	mp 140-1°C
CH	8	U ₂	Н5		C	C ₂ H ₅		Н	Н	mp 165-7C
UH	8	Uzl	Нъ		n	n-O ₃ H ₇		Н	Н	mp 148-9°C
UН	а	U ₂ I	I 5		О	CH ₂ =CHCH ₂		Н	Н	mp 160-2°C
CH	3	U2I	-Is		i:	so-C ₃ H	7	Н	Н	mp 150-3°C
UH:	3	U2I			п	л - C ₄ H ₉		Н	Н	mp 138-9°C
UH:	3	U2I			is	0 - O4 H	9	H	Н	mp 158-9°C
CH:	3	U2I	Is		Se	c - C ₄ F	9	Н	H	mp 145-50°C
CHa	3	UgF	Īs		16	rt - C4 I	<u>I₉</u>	H	Н	mp 140-5°C
OH	8	U ₂]	H ₅ .	•	n-	UsH11		Н	Н	mp 152-4C
UH	3	U ₂	H ₅		+	U6H13		H.	Н	mp 120C
(17)	, †				1		O ₂ O ₅	<u> </u>		
UH	- 1		H ₅)3 -CH·CH ₂	H	Н	mp 115-8C
CH		C ₂]	H ₅ - C ₃ H ₇			-U12H2		H	Н	mp 108-9°C
CH						so - C ₃ H		H	H	mp 161-4°C
OH		$OH_2 = OH \cdot OH_2$		 			<u>н</u>	H	mp 160-20	
CH		iso-C ₈ H ₇		+	n- U ₄ H ₉		H	H	mp 150C	
OH		·iso-C ₃ H ₇			iso-U4He		H	H	mp 148-510	
OH		iso-U ₃ H ₇		_	sec-U4HB		. н	H	mp 130-1°C	
CH		i so - U ₈ H ₇			n-U ₆ H ₁₃		Н	H	mp 129-30C	
CH		i so-U ₈ H ₇		n	n-U ₁₂ H ₂₅		Н	H	mp 186-7 <u>0</u>	
. CH		U ₂ H ₅		U	CH ₈		C Ha	H	mp 84-5°C	
CH		n-U ₃ H ₇			_	UH ₈		CHB	Н	mp 91-3°C
CH		n~ U ₄ H ₉			U	UH3		OHa	H	mp 1 1 0-5°C
CH		UH ₈		U,	U ₂ H ₅		U ₂ H ₅	H	nd 31 ·5 ·1 ·5295	
UH	3	n - U ₃ H ₇		U,	UzH5		U₂ H₅	Н	mp 57-9°C	
UH	8	$OH_2 = OH \cdot OH_2$		U:	U ₂ H ₅		U ₂ H ₅	H	nd 31 · 5 1 · 5291	
UH	8	n - U4 H9		U,	U ₂ H ₅		U2H8	н	nd 31.0 1.5107	
UH	3	U2H5		U:	U ₂ H ₅		U ₂ H	5 U2H	s bp1200/0.5##	
R	R_8		R ₁	R 2.		Ru	物	性		
UНз	CI		CH3	ÙΗε	1	H	mp .	150-	2°C	
UH ₃		H ₅	U2H5	U ₂ H		Н	mp	70-2		
C ₂ H ₅		H ₅	U2 H5	Н		Н	mp	151-	3'C	

R	R ₃	R ₁	R ₂	Ra	物性
U2H5	UH3	U2H5	U ₂ H ₅	Н	nD 31.0 1.5326
U2H5	U2 H5	U2H5	U2H5	U ₂ H ₅	bp 115°C/0.1701
n-03H7	n-U4H9	n-U4H9	Н	Н	mp 99~100°C
iso-UaH7	UH2-UHUH2	U2H5	Н	Н	ⁿ D 31.5 1.5204
n-U4H9	i so - U ₈ H ₇	iso-U ₈ H ₇	Н	H	mp 128~130°O
n - U4 H9	U2H5	OH3	Н	H	mp 102-30
sec - U4 H9	UH₃	UH ₃	UH ₃	Н	mp 167~9°C
iso-U ₄ H ₉	i so- U4H9	iso-U4H9	Н	Н	mp 72~40
n-U ₅ H ₁₁	n-UsH ₇	OH ₈	H	Н	mp 127°C
n-U ₉ H ₁₉	U ₂ H ₅	OH3	H	Н	n _D 30.5 1.4802
n-C ₁₇ H ₈₅	n-U4H9	U ₂ H ₅	Н	н	n _D 32.0 1.5279
U2 H5	U ₂ H ₅	isoU3H7	н	Н	88~9°C

尚、 式:

における各記号を示す。

以上の如く、本発明を主な態様として3つの方 法に分け許述したが、これらを通じて共通してみ られる。

- (1) 室温附近で製造を行い得るので反応操作が容 易であること
- (2) 反応が短時間で完了すること。
- وع ح
- (4) 収率がきわめてよいこと。
- (5) 副生反応生成物がほとんどみられぬこと、(再 結晶、蒸留等の操作を行なわなくとも高純度の ものが得られる。)

本発明の方法によれば以上の説明より明らかな るごとく原料として用いる 2-アルキルー 4-ト リクロロメチルー6-アルキルアミノーS-トリ アジンを安価なアセトニトリルを塩素化すること により得られるトリクロロアセトニトリルを他のニト 40 リル類と重合することにより簡単に得られる2-アル キル-4,6-ピス(トリクロロメチル) - S-トリア シンを用いて製造することが出来、従来の方法で は多量に合成することがむずかしい遺換クアニジ

2表において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は一般 $\it 15$ 応を行たり如き工業的には適しない方法(多量の マグネシウム及び無水系を必要とする) を用いな いために技術的にもコストの点でも工業的に極め て有利である。また反応自体を比較しても本発明 の方法では室温ですみやかに反応が進む等、反応 20 操作が極めて容易であり、副生物もほとんどなく 高収率。高純度に目的物を得られるために問題点が 少く、工業的に従来の方法に比し非常に有利であ

又、本発明の方法によつて得られた化合物は高 られる利点としては次の(1)-(5)の如きものが挙げ 25 い殺草活性を保有する殺草剤として極めて有用で ある。

> 以下実施例によつて本発明を説明する。 実施例1

2-メチル-4-トリクロロメチル-6-エチ (3) 反応完了後の生成物のとり出しが容易である 30 ルアミノ-S-トリアジン 2 5.6 gr (0.1モル) に水冷下に、 アリールアミン1 7.1 gr (0.3モ ル)を加え、均一になるまで振とうして室温で3 時間攪拌した。生成したクロロホルム及び過剰の アリールアミンを揻圧にして留去し、残留した結 35 晶を集めると粗2-メチル- 4-アリールアミノ - 6-エチルアミノ-8-トリアジンが得られた。 エタノールより再結晶するとmp 1 6 0~2°Cの 精製品を得る。収量 1 7.8 gr (収率 92.3 %) 元素分析值 U9H15N5として

> O H 計算值 (%) 55.94 7.82 36:24 実験値(%) 56.32 7.93 36.30 実施例2

2-メチル- 4-トリクロロメチル-6-iso ン、またはシアヌルクロライトにクリニヤール反 45 - プチルアミノ - S - トリアジン 1 4.2g

(0.05モル) に水冷下に、 70多エチルアミン 水溶液 9.8g (0.15モル) を加え均一になる まで振とりを続けた。室温にて3時間攪拌後生成 したクロロホルム及び過剰のアミンを放圧にて留 去して生じた結晶を集めると粗2-メチル-4-エチルアミノー 6 - i so - ブチルアミノ - 8 -トリアシンが得られた。エタノールより再結晶す るとmp158-9℃の精製品を得た。

収量 9.5 g (収率 9 5.5%)

元素分析值 U10H19NKELT

> 0 Н Ν

計算値 (%) 57.39 9.15 33.46

実験値(%) 57.54 9.31 33.65

実施例3

2-1-アミル- 4-トリクロロメチル- 6n - プロピルアミノー S - トリアジン 3 2.4 gr (0.1 モル) に水冷下に、40多メチルアミン水 溶液 2 3.3 gr (0.3モル) を加え、均一にたる まで振とうを続けた。室温にて3時間攪拌後生成 したクロロホルム及び過剰のアミンを仮圧にて留 20 アミノー 6 - エチルアミノー 8 - トリアジン 去して生じた結晶を集めると粗2-n-アミル-4-メチルアミン-6-n-プロピルアミノ-S - トリアジンが得られた。エタノールより再結晶 するとm p 1 2 7℃の精製品を得た。

収量 21.8 gr (収率 9 2.7 %)

> 元累分析值 U12H21N8として

> > (1 Н N

計算值(%) 61.24 29.76 8.99

実験値(%) 61.31 9.02 29.66

実施例 - 4

実施例-3と同様の方法で2-n-ノニル-4 - トリクロロメチル- 6 - エチルアミノ - 8 - ト リアジンと40男メチルアミン水溶液より、粘稠 た液体である2-n-ノニル-4-メチルフミノ 30.5 を898の収率で得た。

元素分析值 U15H20N5 として

> C H

計算値(多) 64.47 10.46 25.06

実験値(%) 64.52 10.44 24.92

実施例 5

2-エチル-4-トリクロロメチル-6-ジエ チルアミノーS-トリアジン29.7 gr (0.1モ ル) と、ジエチルアミン1 4.4 gr (0.2モル) と、 金属ナトリウム 1.2gr(0.05モル)をメタノー 45

ル150m ℓ に溶かしたものとの混合物を1時間 室温にで放置した後、溶媒を留去して得られた残 留物に水を加える。下層の油状物を集め減圧蒸留 するとbp 115℃/0.17002-エチルー4. 5 6-ビス(ジエチルアミノ)- 8-トリアジン 21.0gr (収率84%) が得られる。

元素分析 U18 H25 N5 ELT

> C H

計算値(多) 62.11 10.02 27.86

10 実験値(多) 62.31 9.89 27.67 実施例 6

2-エチル-4-トリクロロメチル-6-エチ ルアミノ- S-トリアジン27.0g(0.1モル) に、水冷下にイソプロピルアミン 1 7.7 g (0.3 15 モル)を加え均一になるまで振とりして室温で 3 時間攪拌する。生成したクロロホルム及び過剰の イソプロピルアミンを滅圧にて留去する。残留し た結晶を集めエタノールより再結晶してmp 88 ~9℃の白色結晶2~エチル- 4-イソプロピル

19.1g(収率91.5%)を得た。

元素分析值 U10H19N5として

> () Н

計算値(多) 57.39 9.15 33.46

25 実験値(%) 57.45 9.14 33.40

特許請求の範囲

1 一般式

30

(式中、Rはアルキル基、R1、R2は水素又はU1 ~U12のアルキル基を示す。但し、 R1 とR2 が - 6 - エチルアミノ - 8 - トリアジン(n _D 1.4802) 35 同時に水素であることはない)で表わされる 2 -アルキル- 4 - トリクロロメチル- 6 - アルキル アミノ・S-トリアジンに、一般式

> NH (式中、R₃ 、 R₄ は水素又は U₁ ~ R. 40 U12のアルキル基を示す。但し、Ra とRa が同 時に水素であることはない。) で表わされるアミ ンを触媒を弥加することなく反応せしめることを 特徴とする、一般式:

(:)

(式中、Rはアルキル基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水 素又は $U_1 \sim U_{12}$ のアルキル基を示す。ただし、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_4 が同時に水素であることはない。)で表わされる2-アルキル-4, 6-ビス 5- (アルキルアミノ) - S-トリアジン類の製造法。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

D BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.